世界知的所有権機関 国際事務局 特許協力条約に基づいて公開された国际出願



(51) 国際特許分類6 C25B 1/00, 9/00, 15/00

A1 (11) 国際公開番号

WO99/29929

(43) 国際公開日

1999年6月17日(17.06.99)

(21) 国際出願番号

PCT/JP98/05576

(22) 国際出願日

1998年12月9日(09.12.98)

(30) 優先権データ

特願平9/340188

1997年12月10日(10.12.97)

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 神鋼プラント建設株式会社

(SHINKO PLANT CONSTRUCTION CO., LTD.)[JP/JP] 〒657-0846 兵庫県神戸市灘区岩屋北町4丁目5番22号 Hyogo, (JP)

(71) 出願人(日本についてのみ)

株式会社 神戸製鋼所(KOBE STEEL, LTD.)[JP/JP] 〒651-0072 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号 Hyogo, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

谷岡 隆(TANIOKA, Takashi)[JP/JP]

寺田充夫(TERADA, Mituo)[JP/JP]

〒651-0072 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

株式会社 神戸製鋼所 神戸本社内 Hyogo, (JP)

上林山章(KANBESHIYAMA, Akira)[JP/JP]

岡田和久(OKADA, Kazuhisa)[JP/JP]

大久保典昭(OKUBO, Noriaki)[JP/JP]

澤田俊一(SAWADA, Toshikazu)[JP/JP]

〒657-0846 兵庫県神戸市灘区岩屋北町4丁目5番22号

神鋼プラント建設株式会社 本社内 Hyogo, (JP)

(74) 代理人

弁理士 明田 莞(AKETA, Kan)

〒651-0073 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通1丁目5番1号 Hyogo, (JP)

(81) 指定国 AU, CA, JP, KR, NZ, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類

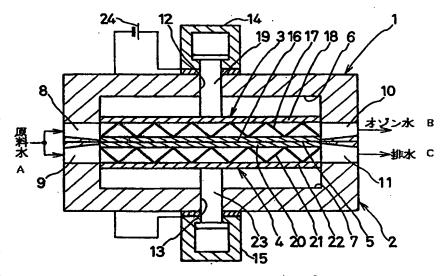
国際調査報告書

(54)Title: APPARATUS FOR PRODUCING OZONE WATER AND METHOD OF PRODUCING OZONE WATER BY USING THE SAME APPARATUS

(54)発明の名称 オゾン水製造装置及びその装置によるオゾン水の製造方法

(57) Abstract

An apparatus for producing ozone water in which the interior of a casing is divided by a solid electrolytic membrane into a positive electrode chamber and a negative electrode chamber, a positive electrode having a novel metal with a catalytic function for generating ozone is provided under pressure on the solid electrolytic membrane on the side of the positive electrode chamber, a negative electrode is provided under pressure on the solid electrolytic membrane on the side of the negative electrode chamber, a starting water inflow port is formed at the positive electrode chamber, an outflow port is formed at the negative electrode chamber, and a DC voltage is applied between the positive electrode and the negative electrode, wherein either one or both of the positive electrode and the negative electrode can be pressed to, and separated away from, the solid electrolytic membrane by a forward/backward drive means. By increasing the force of pressing an electrode to the solid electrolytic membrane, an enhanced electrolytic performance is obtained from the solid electrolytic membrane having a decreased



A...STARTING WATER B...EAU OZONEE

C...EVACUATION

membrane performance. By separating an electrode away from the solid electrolytic membrane, furthermore, the deteriorated membrane performance is recovered, so that the membrane can be repetitively used.



--ケーシング内を固形電解質膜によって陽極室と陰極室とに画成し、前記陽 極室側の前記固形電解質膜面にはオゾン発生触媒機能を有する貴金属を有す る陽極電極を、前記陰極室側の前記固形電解質膜面には陰極電極を、夫々押 圧して配置し、且つ、前記陽極室と陰極室の夫々に、原料水の流入口と流出 口を設け、更に、前記陽極電極と陰極電極との間に直流電圧を印加してなる オゾン水製造装置であって、前記陽極電極と陰極電極の一方又は両方が、進 退駆動手段によって前記固形電解質膜に対して押圧及び離脱可能に設けられ ている。電極の固形電解質膜に対する押圧力を高める事により、膜性能の低 下した固形電解質膜による電解性能を向上させるようになし、又、電極を固 形電解質膜から離脱させて劣化した膜性能の回復を図って繰り返し使用を可 能にする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

アラブ首長国連邦 アルバニア アルメニア オーストリア オーストラリア アゼルバイジャン ΑE AM AT AU AZ BA BB ボズニア・ヘルツェゴビナバルバドス BBBBBBCCCCCCCCCCCC ベルギ ブルギナ ブルギリアベナシングラング カナダ 中央アフリカ コンゴー コノコー スイス コートジボアール カメルーン 中国 中国 キプロス チェブロコ ドイソコ ドンマーク アストニア

ES FI FR スペイン フィンランド フランス ガポン GGGGGHMNWR 英国 グレナダ グルジア ガーナガンピアギニア・ビサオ I D I E イスラエル イスラギ アイスランド イタリア 日本 日本 ケキル朝年 北朝国 カントルシン カントルシア KEG KE KE KE KE KE KE KE

リヒテンシュタイン スリ・ランカ リベリア リベリア リア リアニア ルソトアニア ルクトプニア ルクトプログ ラトナルドガイア モモダケンカー マグケ国 大和リ マリン LLLLLL MMM マモント ル リンゴリタイコ アンーラウンコル オジンル・ンド フーニー・ンド アー・ファンボルー マボルーマンボルー アンドンア MÑ MR MW MELOZLTOUD PRRS

スーダン スウェーデン

シンガポール スロヴェニア スロヴァキア シエラ・レオネ セネガル セネガル スワジランド チャード トーゴー SN S Z T D ŤĞ ŤJ ŤM TR UUUUVV リカンタ 米コズペキスタン ヴィェトナム ユーゴースラピア 南アフリカ共和国 ジンパブエ

明細書

オゾン水製造装置及びその装置によるオゾン水の製造方法

5 技術分野

本発明は、水の電気分解によりオゾン水の製造装置と、その装置によるオゾン水の製造方法に関するもので、詳しくは、ケーシング内を固形電解質膜によって陽極室と陰極室とに画成すると共に、陽極室側の固形電解質膜面にオゾン発生触媒機能を有する貴金属を有する陽極電極を、陰極室側の固形電解10 質膜面に陰極電極を、夫々配置してなるオゾン水製造装置及びその装置によるオゾン水の製造方法に関するものである。

背景技術

従来、オゾン水を得る代表的な方法としてガス溶解法と水電解法とが知ら 15 れているが、近時、装置が小型にでき、しかも原料として入手容易な水を使 用でき、電源も数十ボルト・数十アンペアと小型の電源装置でよい等の利点 を有する水電解法が注目されている。

前記水電解法によるオゾンの効率的な製造法に用いる装置は、例えば、特開平 1-312092号公報、特開平 8-134677号公報、特開平 8-134678号公報 20 に提案されているものがある。その装置の概要は第13図に示すように、ケーシング81内を固形電解質膜82によって陽極室83と陰極室84とに仕切り、陽極室側の固形電解質膜面にオゾン発生触媒機能を有する貴金属(白金等)85を有する陽極電極86を、陰極室側の固形電解質膜面に貴金属(白金、銀等)87を有する陰極電極88を夫々接触させて配置し、陽極室83と陰極室84の夫々に 25 原料水流入口89,90と流出口91,92を設け、更に、陽極電極86と陰極電極88との間に直流電源93を接続して構成されている。

この第13図に示す構成のオゾン水製造装置では、両電極86,88間に直流電

2

流を通電させると、固形電解質膜82を挟んだ状態で陽極用貴金属触媒85と陰極用貴金属触媒87間で水の電気分解が起こり、陽極電極86側には酸素とオゾンが、陰極電極88側には水素が夫々発生し、前記陽極側で発生したオゾンが水中に溶解してオゾン水が得られるようになっている。このオゾン水製造装置により効率的に高濃度のオゾン水を得るためには、本出願人の一人が先に特開平8-134677号公報に提案している。その内容は、オゾン発生触媒機能を有する貴金属(白金等)85を金網状とし、その背面に耐食性金属で製造したラス網を積層して備える構成の陽極電極86を用いるものである。この陽極電極86の場合には、陽極室83に供給している原料水は、金網とラス網で構成された流路を流通するように制限されているため、金網とラス網を通る間に激しい乱流となって渦流を生じ、この激しく乱流となっている原料水中に陽極側で発生したオゾンが発生直後に瞬時に溶解されると共に、陽極電極面を通過する間、その作用が連続的に累積し、結果として瞬時溶解と累積作用の二つの効果から高濃度なオゾン水の製造が可能となっている。

15 しかしながら、このようなオゾン水製造装置であっても、初期設定した電流密度で所定のオゾン濃度を得べく連続運転を行うと、膜自体の性能劣化が進み、時間経過とともにオゾン濃度が維持し難くなるため、オゾン濃度低下分だけ電流密度を増加しなければならなくなる。このように電流密度を上げていく運転を続けていくと、オゾン濃度と電流密度の関係を示す第14図より20 理解されるように、電流密度がオゾン水製造装置の限界である電流密度可変領域の上限値まで到達してしまい(時間 t 1)、この電流密度上限値以降はオゾン濃度の低下を招き、遂には、オゾン濃度が許容値を下回る結果、運転停止(時間 t 2)に至ることになる。そして、この状態から初期性能に戻すには、停止したオゾン水製造を分解し、固形電解質膜自体を交換する事にな25 るが、装置の分解及び電解質膜の交換作業は非常に煩雑で時間を要し、又、固形電解質膜の寿命が短く、オゾン水製造に対する固形電解質膜の使用効率が低いものになっていた。

本発明は、上記の問題点を解消するためになされたものであって、固形電解質膜自体の性能劣化の原因を究明して該固形電解質膜の寿命の延長を図ると共に、装置の分解及び固形電解質膜の交換頻度を少なくし得るオゾン水製造装置及びその装置による合理的なオゾン水の製造方法を提供する事を目的 としたものである。

発明の開示

本発明者等は、上述した問題点に接し、固形電解質膜が性能劣化する原因を究明するため、交換後の固形電解質膜の表面性状等を調査、検討してきたが明確な原因が判明しないまま、たまたま該固形電解質膜の再使用を行ってみたところ、ほぼ初期性能と変わらない状態で使用できる事が判明した。その後、固形電解質膜の交換後、或る時間以上放置した固形電解質膜の再使用を試みたところ充分使用し得る事が判明した。このように、固形電解質膜が性能回復する理由については、今のところ明確な理由は不明であるが、従来のオゾン水製造装置では、電極は、電極とケーシングとの間に設けられている弾性材などにより固形電解質膜に常に押圧されており、この押圧力と電解作用とが相まって水素イオンが陽極側から陰極側に通過する膜の孔に歪みが生じ、水素イオンが通過し難くなるためと推測され、該固形電解質膜を取り外した後一定時間以上放置すると、その歪みが回復するためと考えられる。20 又、特に電極の押圧面が金網のような孔のある面の場合には、再使用の際には固形電解質膜面上の押圧位置が変わるため、この事によっても回復が図られていると考えられる。

又、その後の調査・研究過程で、電流密度がオゾン水製造装置の限界である電流密度可変領域の上限値まで到達してしまった後、電極の固形電解質膜 25 に対する押圧力を増加すると、より低い電流密度で所定濃度のオゾン水の生成が可能となり、従って、再度電流密度可変領域の上限値に到達するまでの 間オゾン水の製造を継続できることが判明した。その理由は、それまで電極

と当接していた固形電解質膜面が劣化し、電流密度の上限値まで到達してしまったものが、電極の固形電解質膜に対する押圧力を増加した事により、新たな電極との当接面、即ち、電解使用可能領域が増大し、電解性能の復元が図られたためと推測され、これにより、従来よりも長時間の電解時間を確保5 する事ができ、固形電解質膜の寿命の延長を図る事が可能となる。

ところで、上記のように固形電解質膜が再使用、或いは延長使用し得るとしても、従来のオゾン水製造装置では、固形電解質膜と電極との間の抵抗を少なくして効率良くオゾンを発生させるために、電極は、電極とケーシングとの間に設けられている弾性材等によって固形電解質膜に押圧されており、

10 電解性能が維持できなくなった固形電解質膜は依然として装置を分解し交換 をしなければならなかった。

本発明は、係る状況に鑑み、長期的に安定して効率よくオゾン水を製造する事のできる装置の提供を目的とし、特に、固形電解質膜を長期に亘って連続して使用可能とした装置の提供を目的としたものである。

15

本発明は、上述の観点の元にさなれたものであって、その特徴とするところは、ケーシング内を固形電解質膜によって陽極室と陰極室とに画成し、陽極室側の固形電解質膜面にはオゾン発生触媒機能を有する貴金属を有する陽極電極を、陰極室側の固形電解質膜面には陰極電極を、夫々押圧して配置すると共に、前記陽極室と陰極室の夫々に原料水流入口と流出口とが形成されており、前記陽極電極と陰極電極との間に直流電圧を印加するようにしてなるオゾン水製造装置において、前記陽極電極と陰極電極の一方又は両方が進退駆動手段によって前記固形電解質膜に対して押圧及び離脱可能に設けられている点にある。これにより、前記陽極電極と陰極電極の一方又は両方の前記固形電解質膜に対する押圧力を変化させたり、あるいは押圧と離脱を繰り返すことができるように構成されている。

又、本発明に係るオゾン水製造装置によるオゾン水の第一の製造方法とし

ては、固形電解質膜の片面にオゾン発生触媒機能を有する貴金属を有する陽 極電極を配置し、該固形電解質膜の他面には陰極電極を配置し、両電極のう ち少なくとも一方の電極を前記固形電解質膜に対して進退自在となし、各電 極部に原料水を流通させつつ該電極間に直流電圧を印加してオゾン水を生成 5 させるオゾン水の製造方法において、前記少なくとも一方の電極を前記固形 電解質膜に対して所定の押圧力で押圧した状態でオゾン水の生成を行うと共 に、前記生成したオゾン水中のオゾン濃度を検出し、該オゾン濃度が略一定 となるように前記オゾン濃度の変化に応じて前記直流電流の電流密度を変化 させるようにしたオゾン水の製造方法がある。この応用例としては、前記生 10 成したオゾン水中のオゾン濃度が所定値以下となる前に、前記電流密度を増 加させ、該電流密度が所定の上限値に達すると前記電極の固形電解質膜への 押圧力を増加させるようにする方法や、前記生成したオゾン水中のオゾン濃・ 度が所定濃度以下となる前に前記直流電圧の印加を停止すると共に、前記電 極の前記固形電解質膜への押圧力を開放し、所定時間経過後に、再度直流電 15 圧を印加すると共に、前記電極を前記固形電解質膜に押圧させてオゾン水の 製造を再開するようにした方法、及び前記生成したオゾン水中のオゾン濃度 が所定濃度以下となる前に前記電流密度を増加させ、該電流密度が所定の上 限値に達すると前記電極の固形電解質膜への押圧力を増加させる操作を少な くとも 1 回以上行った後、前記オゾン濃度が所定濃度以下となる前に、前記 直流電圧の印加を停止すると共に、前記電極の前記固形電解質膜への押圧力 を開放し、所定時間経過後に、再度直流電圧を印加すると共に、前記電極を 前記固形電解質膜に押圧してオゾン水の製造を再開するようにした方法があ る。

又、第二の方法としては、前記少なくとも一方の電極を前記固形電解質膜 25 に対して押圧した状態で、前記電極間に所定の直流電流値を通電し、生成し たオゾン水中のオゾン濃度を検出すると共に、該オゾン濃度が略一定となる ように前記オゾン濃度の変化に応じて前記電極の固形電解質膜に対する押圧 力を変化させるようにした点に特徴を有するオゾン水の製造方法であり、これにも次の如き応用例がある。即ち、前記生成したオゾン水中のオゾン濃度が所定値以下となる前に、前記電極の固形電解質膜に対する押圧力を増大させ、該押圧力が所定の上限値に達すると前記電流密度を増加させるようにした方法、或いは、前記生成したオゾン水中のオゾン濃度が所定濃度以下となる前に前記直流電圧の印加を停止すると共に、前記電極の前記固形電解質膜への押圧力を開放し、所定時間経過後に、再度直流電圧を印加すると共に、前記電極を前記固形電解質膜に押圧させてオゾン水の製造を再開するようにした方法、及び、前記生成したオゾン水中のオゾン濃度が所定濃度以下となる前に前記電極の固形電解質膜に対する押圧力を増大させ、該押圧力が所定の上限値に達すると前記電流密度を増加させる操作を少なくとも1回以上行った後、前記オゾン濃度が所定濃度以下となる前に、前記直流電圧の印加を停止すると共に、前記電極の前記固形電解質膜への押圧力を開放し、所定時間経過後に、再度直流電圧を印加すると共に、前記電極を前記固形電解質膜への押圧力を開放し、所定時間経過後に、再度直流電圧を印加すると共に、前記電極を前記固形電解質膜

これらいずれの方法においても、陽極電極と陰極電極の一方又は両方の固 形電解質膜に対する押圧力を変化させることにより、新たな押圧面が生じて 該固形電解質膜の活性化がなされ、連続電解時間の大幅な延長と共に膜寿命 自体の延長が可能となる。同時に、オゾン水製造装置を分解して固形電解質 20 膜を交換する回数を減らすことができ、装置のメンテナンスも容易となる。

又、これらいずれの方法を用いる場合であっても、オゾン水製造装置を複数基設置し、少なくとも1基のオゾン水製造装置において前記直流電圧の印加が停止されて前記電極の固形電解質膜への押圧が開放されている状態では、少なくとも1基のオゾン水製造装置ではオゾン水製造状態にあるように、

25 前記複数のオゾン水製造装置を切換稼働させて連続的にオゾン水を製造する ようにしてなす事により、オゾン水の連続製造が可能となる。

7

図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係るオゾン水製造装置の第一実施例を示す要部断面概 略図であって電極押圧状態を示しており、第2図は、第1図のオゾン水製造 装置における電極離脱状態を示しており、第3図は、本発明に係るオゾン水 5. 製造装置の第二実施例を示す要部断面概略図であって電極押圧状態を示して おり、第4図は、第3図のオゾン水製造装置における電極離脱状態を示して おり、第5図は、本発明に係るオゾン水製造装置の第三実施例を示す要部断 面概略図であって電極押圧状態を示しており、第6図は、第5図のオゾン水 製造装置における電極離脱状態を示しており、第7図は、本発明に係るオゾ 10 ン水製造装置の第四実施例を示す要部断面概略図であって電極離脱状態を示 しており、第8図は、本発明に係るオゾン水製造装置において固形電解質膜 に対する電極の押圧力の大小による電極と固形電解質膜との接触状態の変化 を示す断面概念図であり、第9図は、本発明に係るオゾン水製造装置におけ るオゾン濃度と電流密度と電極の押圧力の電解経過時間との関係を示す説明 15 図であり、第10図は、第7図に示した本発明に係るオゾン水製造装置の第四 実施例の変形例を示す要部断面概略図であって電極離脱状態を示しており、 第11図は、本発明に係るオゾン水製造装置の第五実施例を示す要部断面概略 図であって電極離脱状態を示しており、第12図は、本発明に係るオゾン水製 造装置の幅方向断面概略図であり、第13図は、従来のオゾン水製造装置の要 20 部断面概略図であり、第14図は、オゾン濃度を一定に維持するための電解経 過時間と電流密度との関係を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るオゾン水製造装置及びその装置によるオゾン水の製造 25 方法を、その実施例を示す図面に基づいて詳細に説明する。

第1図及び第2図は、本発明に係るオゾン水製造装置の要部断面概略図で あって、第1図は電極を固形電解質膜に押圧した状態を示し、第2図は電極 と固形電解質膜との離脱状態を夫々示している。同図において、1は陽極側ケーシング、2は陰極側ケーシング、3は陽極電極、4は陰極電極、5は固形電解質膜を示す。

陽極側ケーシング1と陰極側ケーシング2は、本例では同じ構成のもので 5 あって、耐オゾン水性材質(例えばテフロン又はガラス等、あるいはこれら をコーティングした複合材等)で構成され、中央部に陽極電極3(陰極電極 4,括弧内は陰極側を示す。以下同じ)を摺動可能に収容し得る大きさの陽 極室(陰極室)となる凹部6(7)が形成され、前後の側壁には原料水の流 入口8(9)と流出口10(11)が夫々形成されている。又、凹部6(7)の 10 底壁には後述する棒状の電極を挿通するための貫通孔12(13)が開けられ、 ケーシング1(2)の背面、即ちケーシング底壁の外側面には電極3(4) を進退駆動する流体圧シリンダ14(15)が取付けられている。

前記陽極電極3には、オゾン発生触媒機能を有する貴金属製金網16と、耐オゾン性を有するチタン等の金属で製造したラス網17と、電極プレート18と を、この順に積層してロー付け或いは溶接等によって一体的に接合すると共に、電極プレート18の背面に棒状の電極19を接合して構成されている。又、前記陰極電極4は、前記陽極電極3と同様の構成であって、貴金属製金網20と、耐オゾン性を有するチタン等の金属で製造したラス網21と、電極プレート22とをこの順に積層すると共に、電極プレート22の背面に棒状の電極23を 20 接合して構成されている。これら陽極電極3と陰極電極4とは、夫々陽極室となる凹部6内と陰極室となる凹部7内に進退可能に収容され、前記棒状電極19,23は、前記凹部6,7の底壁に開けた貫通孔12,13に夫々挿通して取付けられて直流電源装置24に接続されている。又、棒状電極19,23の端部は流体圧シリンダ14,15のロッドに絶縁状態で接続されている(尚、図面では 25 ロッドと棒状電極との接続状態は省略している)。

前記固形電解質膜5は、フッ素系陽イオン交換膜であって、陽極側ケーシング1の凹部6を形成する周端面と陰極側ケーシング2の凹部7を形成する

周端面との間に挟み付けて取付けられている。

20

次に、上記構成のオゾン水製造装置によるオゾン水の製造方法について説 明する。流体圧シリンダ14、15を作動させて陽極電極3と陰極電極4を夫々 前進させて該電極4,5を固形電解質膜5に所定の圧力で押圧し、次いで給 5 水管路の開閉弁 (図示せず) を開けて原料水を流入口 8, 9 から流出口10, 11に向けて供給すると共に、陽極電極3と陰極電極4の間に直流電圧を印加 する。これにより陽極電極3側には酸素とオゾンが、陰極電極4側には水素 が夫々発生し、陽極側に発生したオゾンは原料水中に溶解してオゾン水が得 られる。本例では、特に陽極電極3としてオゾン発生触媒機能を有する貴金 10 属製金網16と耐オゾン性を有する金属で製造したラス網17とを採用している ので、これら貴金属製金網16とラス網17で構成された流路を原料水が流通す る過程で該原料水は激しい乱流となって渦流を形成し、前記陽極電極3側で 発生したオゾンは、発生直後に瞬時に原料水中に溶解されると共に、陽極電 極3に沿って流通する間に、その作用が連続的に累積し、その結果、瞬時溶 15 解と累積作用の二つの効果から高濃度なオゾン水が得られる。

このようにして得られる原料水中のオゾン水濃度は、オゾン水流出口10の 下流域に配置されているオゾン濃度測定器(図示せず)によって測定され、 時間の経過に従ってオゾン濃度の低下傾向が検知されると、該オゾン濃度を 略一定に維持するように、電流密度可変領域の範囲内で電流密度を次第に増 加させる。そして、電流密度の増加の結果、その値が、電流密度可変領域の 許容上限値に到達したならば、第2図に示しているように、給水管路の開閉 弁を閉じて原料水を止めると共に、陽極電極3と陰極電極4の間に印加して いた直流電圧を解除し、この後、流体圧シリンダ14,15を後退作動させて前 記陽極電極3と陰極電極4とを固形電解質膜5から夫々後退離脱させ、その 25 状態で固形電解質膜 5 が再び電解に使用し得る状態に性能が回復するまでの 所定時間の間、装置の運転を停止する。そして、所定時間経過した後、再び 上記操作を繰り返しオゾン水の製造を行う。

従って、上記繰り返し運転により、固形電解質膜5の性能回復のための一定時間の停止は必要とするものの、再運転が可能なことから、固形電解質膜5は従来に比して長期間の使用が可能となり、更に、オゾン水製造装置を分解する事なく、又、固形電解質膜5を交換する事なく、膜性能の回復時間を5待ってオゾン水の製造ができるので、経済的且つ効率的なオゾン水の製造ができる事になる。このような作用効果をより効果的に得るためには、前記固形電解質膜5の膜性能が回復する間、別の同構成のオゾン水製造装置を並設しておき、切換使用する事も可能である。

尚、上記の例では、流体圧シリンダ14.15 を陽極側ケーシング1と陰極側
ケーシング2の両方に設ける例を説明したが、何れか一方に設けただけでもよく、この場合、他方の電極は電極とケーシングとの間に弾性材などを設けて構成するとよい。このように構成しても、上記と同様の作用効果を得る事ができるが、電極の両方を離脱と押圧とを繰り返す場合と比較して、離脱させない側の電極は固形電解質膜5との接点が変わらないため、やや回復機能が劣ることが懸念される。又、上記実施例では、電極の進退手段として流体圧シリンダを示しており、この流体圧シリンダとしては空圧シリンダ方式がクッション機能を有する点で最適であるが、作動速度の観点からは液圧シリンダでもよく、更に、他の機械式駆動手段、例えばピニオン・ラック機構やリンク機構等も使用可能であり、要は、本発明における電極進退手段としては特に流体圧手段に限定されるものではなく、基本的には任意である。

次に、第3図及び第4図は、本発明に係るオゾン水製造装置の第二実施例を示す要部の断面概略図であって、第3図は電極の固形電解質膜への押圧状態を示し、第4図は離脱状態を示している。両図において、31は陽極側ケーシング、32は陰極側ケーシング、33は陽極電極、34は陰極電極、35は固形電25 解質膜を示している。

陽極側ケーシング31と陰極側ケーシング32は、本実施例では同じ構成のものであって、耐オゾン水性材質で構成され、中央部に陽極電極33(陰極電極

34)を収容し得る大きさの陽極室(陰極室)となる凹部36(37)が形成されると共に、有底部材38(39)とリング状部材40(41)とを重ね合わせて構成され、リング状部材40(41)の前後の側壁には原料水の流入口42(43)と流出口44(45)が夫々形成されている。又、有底部材38(39)の底壁には貫通
 5 孔46(47)が開けられ、この貫通孔46(47)には、昇圧装置(ポンプ、圧縮機等)48と大気開放管49とが切換弁50を介して配管接続されている。

前記陽極電極33は、オゾン発生触媒機能を有する貴金属製金網51と、耐オソン性を有するチタン等の金属で形成したラス網52と、電極プレート53とを順次積層してロー付けによって一体型に接合されると共に、前記電極プレー10 ト53の背面に伸縮自在なゴム膜54を接合して構成されている。又、前記陰極電極34は、前記陽極電極33と同様の構成であって、貴金属製金網55と、耐オゾン性を有する金属で製造したラス網56と、電極プレート57とを順次積層して接合すると共に、電極プレート57の背面には伸展性に富んだゴム膜58を接合して構成されている。そして、これら陽極電極33と陰極電極34は、夫々伸15 縮自在なゴム膜54,58を有底部材38,39とリング状部材40,41の間に挟み付けボルト・ナット(図示せず)によって固定されて、陽極室となる凹部36と陰極室となる凹部37に夫々進退可能に収容されている。尚、符号59と60は流出口44と45の下流側配管に設けられた開閉弁である。

前記固形電解質膜35は、フッ素系陽イオン交換膜であって、陽極側ケーシング31の凹部36を形成する周端面(リング状部材40の周端面)と陰極側ケーシング32の凹部37を形成する周端面(リング状部材41の周端面)との間に挟み付けて取付けられる。

次に、上記構成のオゾン水製造装置によるオゾン水の製造方法について説明する。先ず、切換弁50を昇圧装置48側に切換えると共に昇圧装置48を作動 25 して陽極電極33と陰極電極34の背面の空間に加圧空気を供給して昇圧する。 これにより陽極電極33と陰極電極34の夫々は前進し固形電解質膜35に押圧される。次いで、給水管路の開閉弁(図示せず)及び流出口44と45の下流側の WO 99/29929 PCT/JP98/05576

1 2

開閉弁59,60を開けて原料水を流入口42,43から流出口44,45に向けて流通させると共に、陽極電極33と陰極電極34の間に直流電圧を印加する。これにより、前記第1図及び第2図に示したオゾン水製造装置の場合と同様に、陽極電極33側では酸素とオゾンが発生し、陰極電極34側では水素が発生し、前記陽極側で発生したオゾンは原料水中に溶解してオゾン水が得られる。本例においても、前述の場合と同様に、陽極電極33としてオゾン発生触媒機能を有する貴金属製金網51とラス網52とを採用しているので、これら貴金属製金網51とラス網52で構成された流路を通る過程で原料水は激しい乱流となって渦流を発生し、前記陽極電極33側で発生したオゾンが発生直後に瞬時に溶解すると共に、陽極電極33に沿って流通する間、その作用が連続的に累積し、この結果、瞬時溶解と累積作用の二つの効果から高濃度なオゾン水が得られる点は前述の場合と同様である。

次に、得られる原料水中のオゾン水濃度は流出口44の下流域の適所に設けられているオゾン濃度測定器(図示せず)により測定され、前述の通り所望のオゾン濃度値を維持するように電流密度を増加して制御される。そして、電流密度の増加がオゾン水製造装置の電流密度可変領域の許容上限値に達すると、第4図に示すように、前記陽極電極33と陰極電極34の間に印加していた直流電圧を開放し、切換弁50を大気解放管49側に切換えると共に、流出口44と45の下流側の開閉弁59と60を閉じて原料水の排出を停止する。この原料水の排出停止により、原料水の給水圧が伸縮自在なゴム膜54、58の内側から作用し、これにより陽極電極33と陰極電極34を固形電解質膜35から夫々後退離脱させる。この状態を、前記固形電解質膜35が再び電解に使用し得るように、その性能が回復するまでの所定時間の保持を行う。所定時間経過して膜性能が回復した後、再び上記操作を繰り返しオゾン水の製造を行う。

25 従って、本実施例におけるオゾン水製造装置であっても、前記第1図及び 第2図に示したオゾン水製造装置と同様に、上記繰り返し運転により、固形 電解質膜35の回復のための一定時間の停止は必要とするものの、再運転が可 能となる事から固形電解質膜35は従来に比して長期間の使用が可能となる。 又、オゾン水製造装置を分解することなく、更に、固形電解質膜35を交換する事なく、該固形電解質膜35の回復時間を待ってオゾン水の製造ができるので、経済的且つ効率的なオゾン水の製造ができる。このような作用効果をより効果的に得るためには、固形電解質膜35の膜性能が回復する間、別の同構成のオゾン水製造装置を並設しておき、あるいは昇圧装置48等の昇圧機構を切換使用可能として別の同構成のオゾン水製造装置本体を並設しておき、切換使用すると連続したオゾン水の製造が可能となる。

尚、上記の例では、昇圧機構として昇圧装置48、大気解放管49及び切換弁 10 50による空圧式を例として説明したが、水タンク、水圧ポンプとリリーフ弁 を用いる液圧式でもよく、液圧の場合には圧力による密度変化が生じないの で迅速且つ的確な押圧力を得る事ができる。

次に第5図及び第6図は、本発明に係るオゾン水製造装置の第三実施例を示す要部断面概略図であって、第5図は電極の固形電解質膜への押圧状態を 示し、第6図は離脱状態を示している。同図に示すオゾン水製造装置は、第3図及び第4図に示した構成のオゾン水製造装置の昇圧装置48、大気解放管 49及び切換弁50に代えて増圧装置61を用いている点以外は、基本的に第3図及び第4図に示したオゾン水製造装置の構成と同一であるので、重複説明を避けるために、主として相違点を中心に以下に説明する。先ず、増圧装置61 には、大径ピストン62のシリンダ室63の正圧側に電磁弁64を介在させて配管65が、又、背圧側に電磁弁66を介在させて配管67が、夫々原料水の給水管路に接続して設けられると共に、各電磁弁64及び66と増圧装置61との間に電磁弁68と69を介在させて排水路70への排水管71が設けられている。又、小径ピストン72のシリンダ室73の正圧側は、ケーシング31、32の貫通孔46、47との 間に逆止弁74を介在させて配管75が設けられ、該逆止弁74のバイパス管路として電磁弁76を備える配管77が設けられている。

次に、上記構成のオゾン水製造装置によるオゾン水の製造方法について説

明すると、先ず、電磁弁64,69を開け、電磁弁66,68,76を閉じた状態で、 給水管路の開閉弁(図示せず)及び流出口44,45の下流側の開閉弁59,60を 開けて、原料水を流入口42,43から流出口44,45に向けて供給を開始する。 この給水によって増圧装置61の大径ピストン62の正圧側に給水圧が作用し、 その給水圧が小径ピストン72の正圧側に高圧となって作用し、この高圧が配管75を介して陽極電極33と陰極電極34の背面の空間に作用して空間内に封入 されている圧力媒体(好ましくは水)を昇圧する。この昇圧により陽極電極 33と陰極電極34の夫々は前進して固形電解質膜35を押圧する。次いで陽極電 極33と陰極電極34の間に直流電圧を印加する。これにより、前記第1図乃至 第4図に示したオゾン水製造装置の場合と同様に、陽極電極33側には酸素と オゾンが、又、陰極電極34側には水素が夫々発生し、陽極電極33側で発生し た前記オゾンが原料水中に溶解してオゾン水が生成される事は前述の通りで ある。

上記原料水中のオゾン水濃度は流出口44の下流域に設けられている濃度測定器(図示せず)により含有オゾン量が測定され、所定のオゾン濃度値を維持するように電流密度を増加して制御される。そして、電流密度の増加が前述の上限値に到達したならば陽極電極33と陰極電極34の間に印加していた直流電圧を開放し、電磁弁64,69を閉じ、電磁弁66,68,76を開けると共に、流出口44,45の下流側の開閉弁59,60を閉じて原料水を止める。この原料水の供給中止により、第6図に示したように、原料水の給水圧が前記伸展性に富んだゴム膜54,58の内側から、及び増圧装置61の大径ピストン62の背圧側から作用し、これにより陽極電極33と陰極電極34は、固形電解質膜35から夫々後退して離脱する。この状態で該固形電解質膜35が再び電解に使用し得る程度に性能が回復するまで、所定時間の停止保持を行う。所定時間経過した25後、再び上記操作を繰り返しオゾン水の製造を行う。

従って、上記構成のオゾン水製造装置であっても、第1図乃至第4図に示したオゾン水製造装置の場合と同様に、上記繰り返し運転により、固形電解

質膜35の回復のための一定時間の停止は必要とするものの、再運転が可能な事から、固形電解質膜35の長期間使用を可能とし、更に、オゾン水製造装置を分解する事なく、又、固形電解質膜35を交換する事なく回復時間を待ってオゾン水の製造ができるので、経済的且つ効率的なオゾン水の製造ができ、

5 更に又、このような作用効果を、より効果的に得るためには、固形電解質膜 35の膜性能が回復する間、別の同構成のオゾン水製造装置を並設しておき、 あるいは増圧装置61を切換使用可能として別の同構成のオゾン水製造装置本 体を並設しておき、切換使用する事も可能である。

次に、第7図は、本発明に係るオゾン水製造装置の第四実施例を示す要部 断面概略図である。同図に示すオゾン水製造装置は、第3図及び第4図に示したオゾン水製造装置の大気解放管49及び切換弁50に代えて、2個の圧力調整弁78A,78Bと電磁弁79とを用いている点以外は基本的に第3図及び第4 図に示したものと同構成のものであるので、同一構成は、同一符号を付して詳細な説明は省略する。

15 同図において、2個の圧力調整弁78A,78Bは、昇圧装置48と電磁弁79との間に並列に設けられると共に、一方の圧力調整弁78Aの設定圧は、他方の圧力調整弁78Bの設定圧よりも低い圧力に設定されている。

上記構成のオゾン水製造装置によるオゾン水の製造方法について説明すると、先ず、電磁弁79を作動させて設定圧の低い圧力調整弁78Aの流路と昇圧 20 装置48とを連通させ(図示の状態)、該昇圧装置48を作動させて陽極電極33と陰極電極34の背後の空間に加圧空気を供給して昇圧する。この昇圧により 陽極電極33と陰極電極34の夫々は前進して固形電解質膜35に圧力調整弁78A の設定圧で押圧される。給水管路の開閉弁(図示せず)及び流出口44,45の下流側の開閉弁59,60を開けて原料水を流入口42,43から流出口44,45に向 けて流通させると共に、陽極電極33と陰極電極34の間に直流電圧を印加すると、前述の場合と同様に、陽極電極33側では酸素とオゾンが、陰極電極34側では水素が夫々発生し、発生したオゾンが原料水中に溶解してオゾン水が形

成される。得られるオゾン水濃度は流出口44の下流域に設けられている濃度 測定器(図示せず)により測定され、所望濃度値を維持するように電流密度 を増加して制御される。そして、第9図に示しているように、時間 t 1 にお いて電流密度が所定の上限値に違すると電磁弁79を作動して設定圧の高い圧 力調整弁78 B の流路と前記昇圧装置48とを連通させる。これにより陽極電極 33と陰極電極34の背面の空間の圧力が増圧され、陽極電極33と陰極電極34の 固形電解質膜35に対する押圧力が高まることから、第8図に示すように、陽 極電極33のオゾン発生触媒機能を有する貴金属製金網51の固形電解質膜35に 対する押圧面 A の面積が、同図(a)の低圧押圧の状態から同図(b)の高 10 圧押圧の状態へと大きくなり、新たな押圧面が生じる事になる。この結果、 第9図に示すように、押圧力の高められた時間 t 1 からは、所定オゾン濃度 のオゾン水を生成するための所定電流密度が下がり始めるので、再度電流密 度が所定の上限値に到達する時間 t 2 までの間は、所定のオゾン濃度のオゾ ン水の製造を継続する事ができ、固形電解質膜35の電解時間を延長させるこ 15 とができる。

尚、時間 t 2以降は、前記電流密度は上限値を維持した運転を行うが、次 第に固形電解質膜35の性能が低下するため、オゾン水中のオゾン濃度も徐々 に低下する事になる。そこで、オゾン濃度低下が許容される範囲内における 所定の時点 t 3 で装置の運転を停止する。この運転の停止操作は、前述の場 合と同様に、陽極電極33と陰極電極34を後退させて固形電解質膜35の押圧を 解除し、該固形電解質膜35の性能回復を図る事になる。

又、上記例では、2個の圧力調整弁78A,78Bを用いる例を説明したが、本発明はこの例に限定されるものではなく、オゾン水の製造が効率的に行える範囲において、第10図に示すように、3つの圧力調整弁78A,78B,78C と2つの電磁弁79A,79Bとを配置する事により、第9図に示した2度の昇圧操作を3度となし、更に連続運転時間の延長を図る事が可能となる。即ち第10図において、前記3つの圧力調整弁78A,78B,78Cの設定圧力は、78

A < 78 B < 78 C の関係に設定されており、先ず圧力調整弁78 A を昇圧装置48 と連通させて低い圧力で各電極33,34を固形電解質膜35で押圧してオゾン水 製造を行い、第9図に示したように、時間 t 1 において電流密度が最初の上限値に達すると、前記圧力調整弁を低圧設定の78 A から中圧設定の78 B に切り換える。すると、第8図(a),(b)に図示したように前記電極と固形電解質膜との押圧接触面積が広がり、第9図に示しているように、再び低電流密度で所定濃度のオゾン水の製造が可能となる。続いて、前述の要領でオゾン水中のオゾン濃度を測定しつつ、所定濃度に維持されるように再度電流密度を増加させつつ運転をおこない、時間 t 2 において、電流密度が2度目の上限値に達すると、前記圧力調整弁を中圧設定の78 B から高圧設定の78 C に切換え、同様にしてに電流密度の低下が生じ、更に電流密度の増加過程を経て、3度目の上限値に達する事になる。この時点で、前述した前記電極の固形電解質膜からの離脱による運転の休止と該固形電解質膜の性能回復を行う事になる。

15 更に、前記圧力調整弁78と電磁弁79を多数設けて同様な多段階操作を行う 事も可能であるが、徒に前記圧力調整弁78と電磁弁79を増やすのではなく、 これらに換えて電空レギュレータを設け、この電空レギュレータによって無 断階に押圧力を制御するようになす事も可能である。又、第7図及び第10図 に想像線で示すように電磁弁79の下流側、あるいは電空レギュレータの下流 20 側に第3図に示した如き大気開放管49及び切換弁50を設ける構成としてもよ い。このように大気開放管49及び切換弁50を設ける構成としてもよ い。このように大気開放管49及び切換弁50を設ける事によって、前記固形電 解質膜35への押圧力を段階的或いは連続的に変化させて連続運転を行った後 に、その最終段階で電流密度の増加が前記上限値まで到達したならば、第3 図に示した例と同様な操作を行う事によって、陽極電極33と陰極電極34を固 25 形電解質膜35から夫々後退、離脱させ、その状態で固形電解質膜35が再び電 解に使用し得る状態に回復するまでの所定時間の運転停止を行い、しかる後 に再び上記陽極電極33と陰極電極34の固形電解質膜35に対する押圧力を高め る操作と、後退、離脱させて性能回復させる操作とを繰り返して行う事で、 固形電解質膜35の寿命の延長を大幅に達成する事が可能となる。

次に、第11図は、本発明に係るオゾン水製造装置の第五実施例を示す要部 断面概略図であって、前記第7図に示したオゾン水製造装置の2個の圧力調 整弁78A,78Bと電磁弁79を、電磁弁80Aを介在させて一方の貫通孔46に配 管する一方、他方の貫通孔47は電磁弁80Bを介在させて昇圧装置48に配管し た構成とした点以外は基本的に第7図に示したオゾン水製造装置と同構成で ある。即ち、第11図においては、陽極電極33の固形電解質膜35への押圧力は 2つの圧力調整弁78A,78Bによって2段階に調整可能となっているのに対 し、陰極電極34の固形電解質膜35への押圧力は一定となっている。これによ り、陽極電極33の固形電解質膜35への押圧力のみを2段階に変化させて運転 の連続化を図っている。又、電磁弁80A,80Bの切り替えによって各電極の 固形電解質膜35への押圧用の水圧は大気開放が可能に構成されている。又、 開放時は固形電解質膜35を破損させないようにするため電磁弁80Aを電磁弁 15 80Bより先に開放するようにタイミングが計られている。

尚、上述してきた第1図乃至第11図に示すオゾン水製造装置においては、 陽極電極と陰極電極及び陽極室と陰極室は夫々長手方向と幅方向の大きさが 同じ対称形状を例に説明したが、本発明はこの例に限定されるものではなく 例えば図12に示すように、陽極電極33の幅を陰極電極34の幅より小さくする 20 と共に、それに合わせて陽極室36の幅を陰極室37の幅より小さく形成しても よい。このように形成することで、オゾン水製造時、固形電解質膜35を陽極 電極33と陰極電極34に挟んだ状態で陽極室36と陰極室37の間(原料水の流れ 中心位置)に配置し易くなり、オゾン水製造効率の向上が期待される。

以上の説明は、電極の固形電解質膜に対する押圧力を略一定に保持した状 25 態で電解反応を行わせ、生成オゾン水中のオゾン濃度が略一定となるように 電流密度を上げる方式について説明したが、電流密度を一定に保った状態で 生成オゾン水中のオゾン濃度が略一定となるように電極の固形電解質膜に対 する押圧力を変化させる方法もある。具体的には、次の方式が列挙される。

- (1)電流密度を略所定の値に保った状態で電解反応を行うと共に、生成オゾン水中のオゾン濃度を測定し、該オゾン濃度が略一定となるように、前記電極の固形電解質膜に対する押圧力を変化させ、この押圧力が予め設定された上限値に達すると、直流電圧の印加を中止してオゾン水の製造を中止すると共に、前記電極を固形電解質膜から離脱させて該固形電解質膜に対する押圧力を開放して該固形電解質膜の性能回復を図り、しかる後に再度電解を開始する方法。
- (2)電流密度を低電流密度の第一設定値に保った状態で電解反応を行うと 共に、生成オゾン水中のオゾン濃度を測定し、該オゾン濃度が略一定となる ように、前記電極の固形電解質膜に対する押圧力を変化させ、この押圧力が 予め設定された上限値に達すると、前記電流密度を前記第一設定値よりも高 い値の第二設定値に増加させ、これにより必要な前記押圧力を低下させ、引 く続き電解を継続すると共に、前記オゾン濃度が略一定となるように前記押 圧力を増加させ、この押圧力が予め設定された上限値に達すると、再度電流 密度を更に高い第三設定値に増加させ、以後同様の操作を、電流密度と押圧 力が共に装置の上限値に達するまで繰り返し、両者が共に装置の上限値に達 すると、直流電圧の印加を中止してオゾン水の製造を中止すると共に、前記 電極を固形電解質膜から離脱させて該固形電解質膜に対する押圧力を開放し て該固形電解質膜の性能回復を図り、しかる後に再度電解を開始する方法。
- 又、上記説明において、生成オゾン水の濃度を測定し、その値が設定された値となるように前記電流密度或いは押圧力を変化させるに当り、これらの変化とオゾン水の濃度変化との間には一定の遅れが存在するので、生成オゾン水のオゾン濃度が所定値以下とならないように、これらの遅れを考慮して電流密度の増加や押圧力の増加を行うのが好ましい。特に押圧力の変化によるオゾン水濃度の変化は、装置の大きさや電極の形状、構造等に影響されるので、実際の運転を通して最適な変更タイミングを設定するのが好ましい。

WO 99/29929 PCT/JP98/05576

2 0

一方、電流密度の変化によるオゾン水濃度の変化は、比較的速いタイミング で検出されるから、電流密度の変化を制御因子として採用するのが簡便で好 ましい方式である。

5 産業上の利用可能性

以上説明した如く、本発明のオゾン水製造装置によれば、陽極電極と陰極電極の一方又は両方を進退駆動手段によって固形電解質膜に対して押圧及び離脱可能に設けているので、固形電解質膜が性能劣化しオゾン濃度が低下しても、電極の押圧力を高めるか或いは離脱させる事によって膜性能を回復さ10 せることができ、膜交換を行う事なく膜の継続使用が可能となり、固形電解質膜の寿命の向上が図れると共に、オゾン水製造コストの低減が図られる。更に、オゾン水製造装置を分解して固形電解質膜を交換する回数が大幅に減ることからオゾン水製造装置の稼働率の向上とメンテナンスが容易となる等の多くの効果が期待されるので、食品の調理や洗浄の際の殺菌や厨房の殺菌75 水等の多岐の分野におけるオゾン水の活用が可能となる。

2.1

請求の範囲

1. ケーシング内を固形電解質膜によって陽極室と陰極室とに画成し、前記陽極室側の前記固形電解質膜面にはオゾン発生触媒機能を有する貴金属を有する陽極電極を、前記陰極室側の前記固形電解質膜面には陰極電極を、夫々押圧して配置し、前記陽極室と陰極室の夫々に、原料水の流入口と流出口を設けると共に、前記陽極電極と陰極電極との間に直流電圧を印加可能に構成してなるオゾン水製造装置において、

前記陽極電極と陰極電極の一方又は両方が、進退駆動手段によって前記固 10、形電解質膜に対して押圧及び離脱可能に設けられてなることを特徴とするオ ゾン水製造装置。

- 2. 前記進退駆動手段が、流体圧によって作動する機械的駆動装置である請求の範囲1に記載のオゾン水製造装置。
- 3. 前記進退駆動手段が、前記陽極電極と陰極電極の各背面に各電極に接続 して配置された伸縮自在な膜材と、該膜材によって前記陽極室と陰極室の各 電極室の各電極の背後に形成された空間と、該空間内に昇圧装置からの圧力 媒体を流入させる配管系と、該配管系に形成されて前記空間を前記昇圧装置 と大気開放管との間で切り替え可能な切り替え弁とを備えてなり、前記昇圧 装置から前記空間内に供給される圧力媒体の圧力によって前記電極を前記固 20 形電解質膜に押圧させ、前記切り替え弁の操作によって前記空間内の圧力媒 体を、前記原料水の供給圧力によって前記空間外に排出して前記電極を前記 固形電解質膜から離脱させるようにしてなる請求の範囲1又は2に記載のオ ゾン水製造装置。
- 4. 前記進退駆動手段が、前記陽極電極と陰極電極の各背面に各電極に接続 25 して配置された伸縮自在な膜材と、該膜材によって前記陽極室と陰極室の各 電極室の各電極の背後に形成された空間と、該空間内に圧力媒体を流入させ る増圧装置を有する配管系と、前記各電極室の前記原料水の流出口の下流側

20

配管に設けた開閉弁とを備えてなり、前記増圧装置の作動圧力媒体として前 記原料水の供給圧力を利用するようにしてなる請求の範囲1又は2に記載の オゾン水製造装置。

- 5. 前記陽極電極がオゾン発生触媒機能を有する貴金属製金網からなり、そ 5. の背面に耐オゾン性を有する金属製ラス網が設けられてなる請求の範囲1乃 至4のいずれかに記載のオゾン水製造装置。
 - 6. 前記進退駆動手段により、前記電極の前記固形電解質膜への押圧力を、 段階的又は連続的に変化可能に構成してなる請求の範囲1乃至5のいずれか に記載のオゾン水製造装置。
- 10 7. 前記陽極電極の幅を前記陰極電極の幅よりも小さく形成し、且つ、前記 陽極室の大きさを前記陰極室の大きさよりも小さく形成してなる請求の範囲 1 乃至 6 のいずれかに記載のオゾン水製造装置。
- 8. 固形電解質膜の片面にオゾン発生触媒機能を有する貴金属を有する陽極電極を配置し、該固形電解質膜の他面には陰極電極を配置し、両電極のうち 少なくとも一方の電極を前記固形電解質膜に対して進退自在となし、各電極部に原料水を流通させつつ該電極間に直流電圧を印加してオゾン水を生成させるオゾン水の製造方法において、

前記少なくとも一方の電極を前記固形電解質膜に対して所定の押圧力で押 圧した状態でオゾン水の生成を行うと共に、前記生成したオゾン水中のオゾ ン濃度を検出し、該オゾン濃度が略一定となるように前記オゾン濃度の変化 に応じて前記直流電流の電流密度を変化させるようにした事を特徴とするオ ゾン水の製造方法。

- 9. 前記生成したオゾン水中のオゾン濃度を検出し、該濃度が所定値以下となる前に、前記電流密度を増加させ、該電流密度が所定の上限値に達すると 前記電極の固形電解質膜への押圧力を増加させるようにしてなる請求の範囲 8 に記載のオゾン水の製造方法。
 - 10. 前記生成したオゾン水中のオゾン濃度を検出し、該濃度が所定濃度以

下となる前に前記直流電圧の印加を停止すると共に、前記電極の前記固形電解質膜への押圧力を開放し、所定時間経過後に、再度直流電圧を印加すると共に、前記電極を前記固形電解質膜に押圧させてオゾン水の製造を再開するようにしてなる請求の範囲 8 に記載のオゾン水の製造方法。

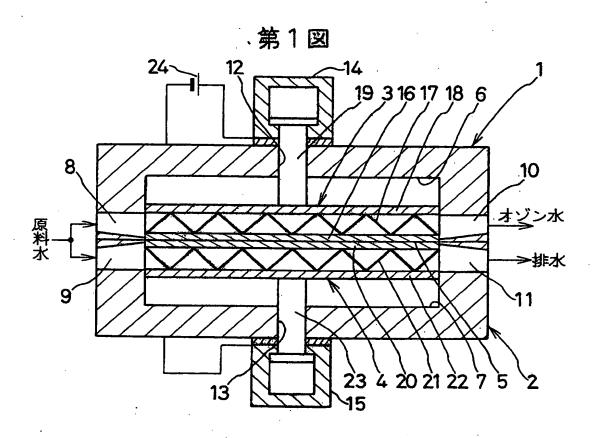
- 5 11. 前記生成したオゾン水中のオゾン濃度を検出し、該濃度が所定濃度以下となる前に前記電流密度を増加させ、該電流密度が所定の上限値に達すると前記電極の固形電解質膜への押圧力を増加させる操作を少なくとも1回以上行った後、前記オゾン濃度が所定濃度以下となる前に、前記直流電圧の印加を停止すると共に、前記電極の前記固形電解質膜への押圧力を開放し、所定時間経過後に、再度直流電圧を印加すると共に、前記電極を前記固形電解質膜に押圧してオゾン水の製造を再開するようにしてなる請求の範囲8記載のオゾン水の製造方法。
- 12. 固形電解質膜の片面にオゾン発生触媒機能を有する貴金属を有する陽極電極を配置し、該固形電解質膜の他面には陰極電極を配置し、両電極のう 5 ち少なくとも一方の電極を前記固形電解質膜に対して進退自在となし、各電極部に原料水を流通させつつ該電極間に直流電圧を印加してオゾン水を生成させるオゾン水の製造方法において、

前記少なくとも一方の電極を前記固形電解質膜に対して押圧した状態で、 前記電極間に所定の直流電流値を通電し、生成したオゾン水中のオゾン濃度 20 を検出すると共に、該オゾン濃度が略一定となるように前記オゾン濃度の変 化に応じて前記電極の固形電解質膜に対する押圧力を変化させるようにした 事を特徴とするオゾン水の製造方法。

- 13. 前記生成したオゾン水中のオゾン濃度を検出し、該濃度が所定値以下 となる前に、前記電極の固形電解質膜に対する押圧力を増大させ、該押圧力 25 が所定の上限値に達すると前記電流密度を増加させるようにしてなる請求の 範囲12に記載のオゾン水の製造方法。
 - 14. 前記生成したオゾン水中のオゾン濃度を検出し、該濃度が所定濃度以

下となる前に前記直流電圧の印加を停止すると共に、前記電極の前記固形電解質膜への押圧力を開放し、所定時間経過後に、再度直流電圧を印加すると共に、前記電極を前記固形電解質膜に押圧させてオゾン水の製造を再開するようにしてなる請求の範囲12に記載のオゾン水の製造方法。

- 5 15. 前記生成したオゾン水中のオゾン濃度を検出し、該濃度が所定濃度以下となる前に前記電極の固形電解質膜に対する押圧力を増大させ、該押圧力が所定の上限値に達すると前記電流密度を増加させる操作を少なくとも1回以上行った後、前記オゾン濃度が所定濃度以下となる前に、前記直流電圧の印加を停止すると共に、前記電極の前記固形電解質膜への押圧力を開放し、
- 10 所定時間経過後に、再度直流電圧を印加すると共に、前記電極を前記固形電 解質膜に押圧してオゾン水の製造を再開するようにしてなる請求の範囲12 に記載のオゾン水の製造方法。
- 16. オゾン水製造装置を複数基設置し、少なくとも1基のオゾン水製造装置において、前記直流電圧の印加が停止されて前記電極の固形電解質膜への 75 押圧が開放されている状態では、少なくとも1基のオゾン水製造装置ではオゾン水製造状態にあるように、前記複数のオゾン水製造装置を切換稼働させて連続的にオゾン水を製造するようにしてなる請求の範囲8万至15のいずれかに記載のオゾン水の製造方法。



第2図

24

12

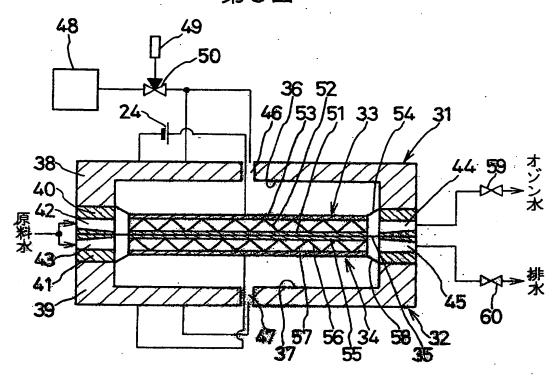
19 3 16 17 18 6

10

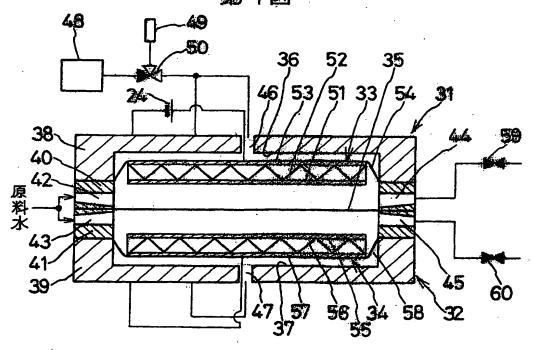
8

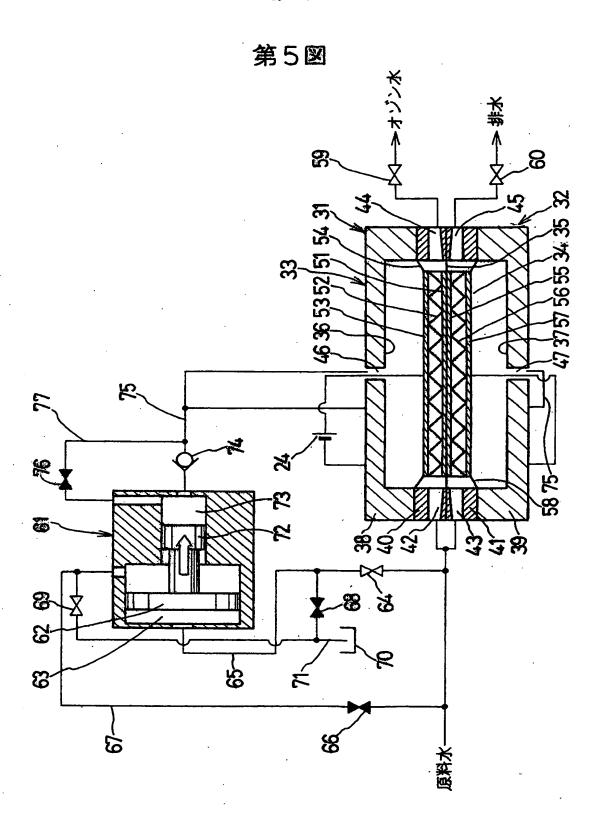
23 4 20 21 22 7 2

第3図

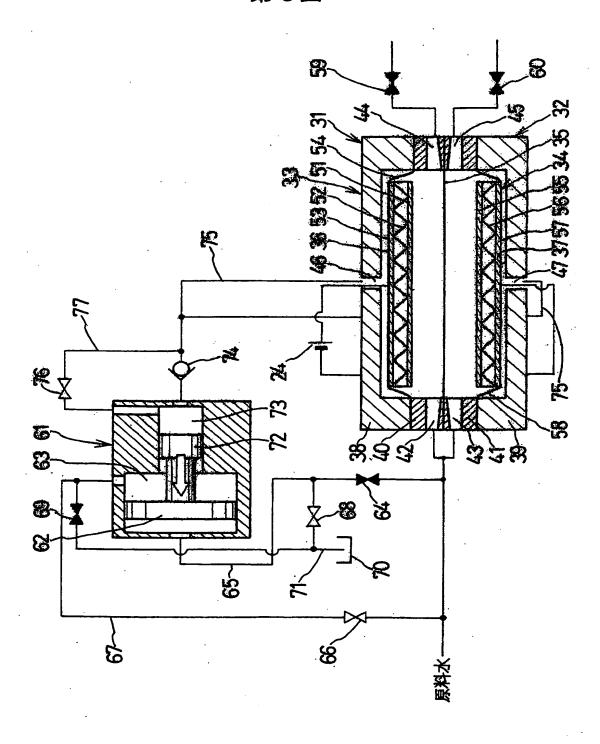


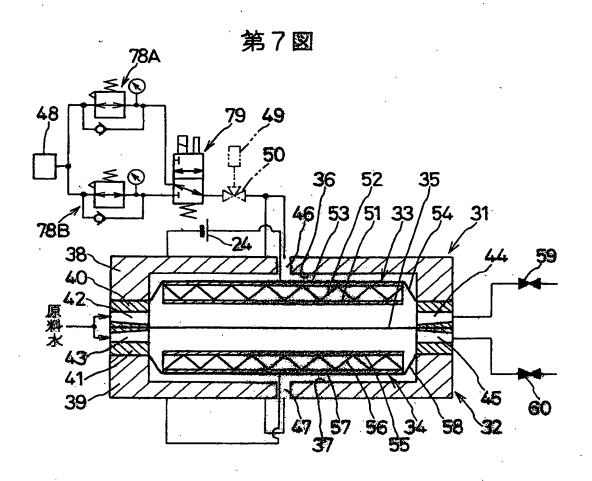
第4図



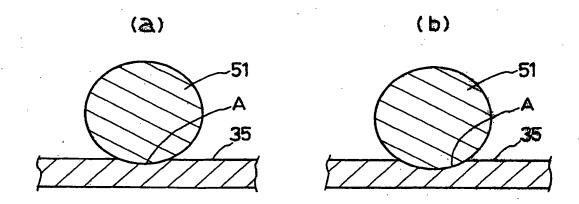


第6図

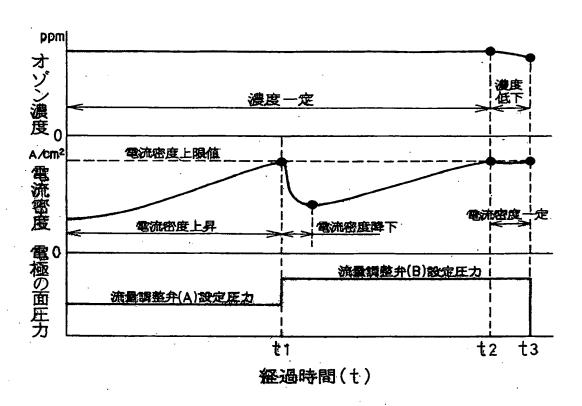


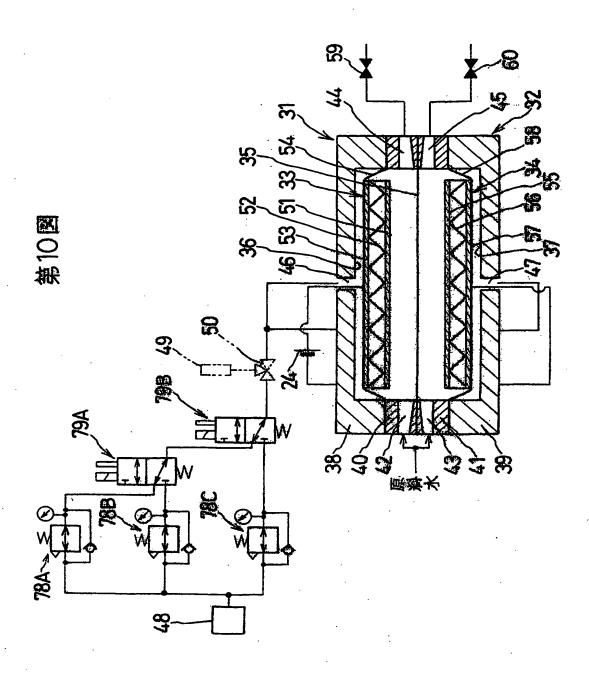


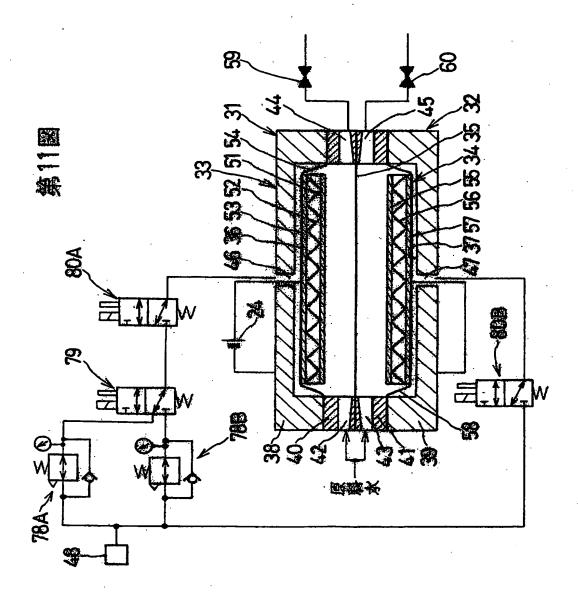
第8図



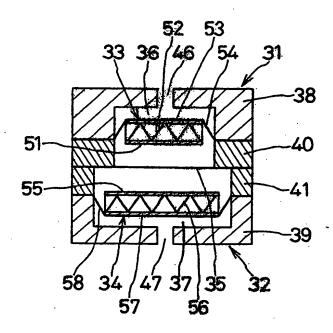
第9図

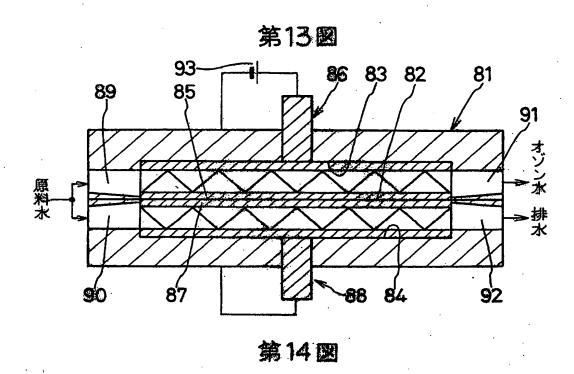


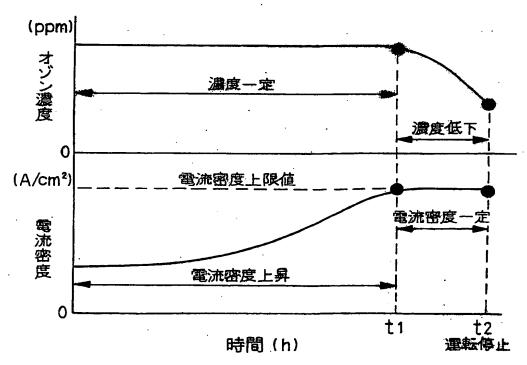




第12図









INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05576

·		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C25B1/00, C25B9/00, C25B15/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both n	ational classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED	divide Comparison and 2 C	
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int.Cl ⁶ C25B1/00-15/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Jitsuyo Shinan Koho 1926—1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994—1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971—1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996—1998		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
	•	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category* Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages Relevant to claim No.	
A JP, 8-134678, A (K.K. VMC),	1-16	
28 May, 1996 (28. 05. 96)		
& EP, 711731, A2		
	·	
Further documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
 Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not 	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand	
considered to be of particular relevance	the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step	
cited to establish the publication date of another citation or other	when the document is taken alone	
special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is	
means	combined with one or more other such documents, such combination	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
and priviley ——		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
1 March, 1999 (01. 03. 99)	9 March, 1999 (09. 03. 99)	
Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer	
Japanese Patent Office	·	
Facsimile No.	Telephone No.	



国際出願番号 PCT/JP98/05576

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl ^e C25B1/00, C25B9/00, C25B15/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl [®] C25B1/00-15/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1998年 日本国登録実用新案公報 1994-1998年 日本国実用新案登録公報 1996-1998年		
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の	関連する しきけ、その関連する第一次の第一次を用の来見	
カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連する A JP,8-134678,A(株式会社会社会社会社会社会社会社会社会社会社会社会社会社会社会社会社会社会社会社	生ブイエムシー), 28.5月.1996 1-16	
□ C欄の続きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01.03.99	国際調査報告の発送日 09.03.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 北村 明弘 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	